# Verbindungen des Arsen- und Antimontrioxydes mit den Halogeniden mehrwertiger Metalle.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**hohen philosophischen Facultät**

der

**K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

vorgelegt von

**Paul Gruhl**
aus Oberröblingen a. S.

---

**München, 1897.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

# Verbindungen des Arsen- und Antimontrioxydes mit den Halogeniden mehrwertiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**hohen philosophischen Facultät**

der

**K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

vorgelegt von

Paul Gruhl
aus Oberröblingen a. S.

**München, 1897.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0094

*Seinen lieben Eltern*

*in Dankbarkeit*

*gewidmet vom Verfasser.*

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger erlaube ich mir, an dieser Stelle für das Wohlwollen und Interesse, das er stets meinen Studien entgegenbrachte, meinen innigen Dank auszusprechen. Desgleichen möchte ich Herrn Dr. Rudolf Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank sagen.

Verbindungen der arsenigen Säure mit Metallhalogeniden vom Typus:

$$As_2O_3 . n\,Me\,Ha$$ [1])

waren bis jetzt nur von den Alkalimetallen und vom Ammonium bekannt.

Den ersten Vertreter dieser Körperklasse erhielt J. P. Emmet [2]) durch Zusatz von Kaliumjodid zu einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung von Kaliumarsenit als weissen Niederschlag. Er fand für den Körper eine Zusammensetzung, die der Formel:

$$3\,As_2O_3 . 2\,KJ$$

entsprach.

Später wurde indessen von Schiff und Sestini [3]) nachgewiesen, dass dem auf diese Weise, sowie durch Einwirkung von Jod auf Kaliumarsenitlösung und durch Auflösen von arseniger Säure in einer Lösung von Kaliumjodid dargestellten Salze die Formel:

$$2\,As_2O_3 . KJ$$

zukommt.

Dieselbe Zusammensetzung stellte sodann Rüdorff [4]) für die durch Auflösen von Kalium (Ammonium)-jodid (bromid, chlorid) in der verdünnten, mit Kohlensäure nahezu gesättigten Lösung des betreffenden Arsenits in der Hitze und

---

[1]) Me = Metallatom; Ha = Cl, Br, J.

[2]) Sill. Americ. J. [1] 18, 58. 1830.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 228, 72. 1885.

[4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1886, 2668; 1888, 3052.

langsames Erkaltenlassen in gut krystallisirtem Zustande zu erhaltenden Salze fest. Die entsprechenden Natriumjodid- und Natriumbromid-Salze erhielt er aus Lösungen von arseniger Säure in den betreffenden Halogeniden.

Ausser den Verbindungen mit diesem Verhältnis zwischen Arsentrioxyd und Halogenid wurden von Rüdorff sowie von Wheeler[1]) noch solche der Formel $As_2O_3$ . Me Ha beobachtet; und zwar erhielt der erstere bei dem Kalium- und Ammoniumchlorid dieses Salz, wenn er wie bei dem Jodid verfuhr, aber weniger $As_2O_3$ zufügte, der letztere das Kalium-Rubidium- und Caesiumjodidsalz aus Lösungen von Arsentrijodid und dem betreffenden Jodid in verdünnter Jodwasserstoffsäure, die Bromid- und Chloridverbindungen von Rubidium und Caesium dagegen beim Umkrystallisiren der betreffenden Arsenhalogeniddoppelsalze der Formel

$$2\,As\,Ha_3\,.\,3\,Me\,Ha$$

aus verdünnter Brom- bezw. Chlorwasserstoffsäure.

Von Harms[2]) waren schon früher einige Salze dargestellt worden, die man als Verbindungen von Arseniten mit Kaliumjodid ansehen kann, nämlich die Körper:

$$3\,AsO_2K\,.\,KJ\,.\,3\,H_2O \text{ und}$$

$$As_3O_5K\,.\,KJ\,.\,{}^1/_2\,H_2O.$$

Er erhielt den ersteren durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse alkoholische Lösung des durch Versetzen einer Kaliumarsenitlösung mit Kaliumjodid entstehenden Niederschlages bis zur Salzhaut; dabei trennt sich die Flüssigkeit in eine untere wässerige und eine alkoholische Schicht, aus welch letzterer das Salz dann auskrystallisirt; leitet man in die heisse Lösung dieses Körpers Kohlensäure, so fällt das zweite Salz aus.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 4, 457. 1893.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 91, 171.

Über Verbindungen der arsenigen Säure mit anderen als den Alkalihalogeniden findet sich in der Litteratur nur noch eine Angabe von Schiff und Sestini, dass es ihnen nicht gelungen sei, Silber- und Bleijodid mit arseniger Säure zu vereinigen. Auch Versuche, Antimontrioxyd in analoger Weise an Metallhalogenide zu binden, scheinen bis jetzt nicht angestellt worden zu sein. Es sei noch erwähnt, dass Schiff und Sestini[1]) Verbindungen des Bortrioxydes und des Siliciumdioxydes mit Alkalifluoriden und Muthman[2]) solche des Selendioxydes mit Alkalimetallchloriden beobachteten.

---

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer Untersuchung über die Fähigkeit der arsenigen Säure, sich mit den Halogeniden zwei- und dreiwertiger Metalle und über diejenige des Antimontrioxydes, sich mit Kaliumjodid verbinden zu können, mitgeteilt.

## Darstellungsverfahren.

Da die Arsenite der mehrwertigen Metalle in Wasser schwer löslich sind, wurde eine der von Schiff und Sestini, sowie von Rüdorff bei den Alkalimetallen angewandten Methoden, nämlich Arsentrioxyd im Metallhalogenide zu lösen, benutzt. Die Körper durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Arsenite darzustellen, wurde nur beim Calcium versucht. In die neutrale oder schwach sauer reagirende, ziemlich concentrirte, zum Sieden erhitzte Lösung des Halogenides — dargestellt durch Sättigen von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit dem betreffenden Hydroxyd oder

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 167; Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 35.
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1893, 1012.

Carbonat — wurde soviel feingepulverte arsenige Säure in kleinen Mengen eingetragen, als sich löste, die Flüssigkeit filtrirt und erkalten gelassen. Dabei wurde im Verhältnis zum Halogenid wenig Arsentrioxyd aufgenommen. Doch zeigten einige Metalle grösseres Lösungsvermögen als andere. In den Fällen, wo eine Vereinigung stattfand — bei den Jodiden — schied sich nun beim Erkalten und einigem Stehen der Körper in mehr oder weniger deutlich krystallisirtem Zustande ab. Dabei krystallisirte mit dem ersten Anteile zuweilen etwas unveränderte octaëdrische arsenige Säure aus, was unter dem Mikroskop leicht zu erkennen war.

Wegen der Verschiedenheit des Lösungsvermögens der Jodide für arsenige Säure war es einerseits schwierig, einen Überschuss an arseniger Säure zu vermeiden, ohne andererseits bei Vermeidung dieses Überschusses Veranlassung zu einer Verunreinigung des Körpers mit Jodid zu geben. Die Ausbeute war in den meisten Fällen nicht gross.

Wenn sich die arsenige Säure nicht mit dem Halogenid verband — bei den Chloriden —, krystallisirte beim Erkalten, eventuell beim weiteren Eindampfen meist die arsenige Säure zuerst aus und schliesslich das unverbundene Halogenid. In anderen Fällen — bei den Bromiden — wurden zwar Körper erhalten, die zweifellos die fragliche Verbindung darstellten, aber es gelang nicht, auch durch grossen Überschuss des Bromides die gleichzeitige Ausscheidung unveränderter arseniger Säure zu verhindern, oder es musste, bis eine Ausscheidung erfolgte, so stark concentrirt werden, dass sich unverändertes Bromid mit dem Körper abschied. Die unter dem Mikroskop als einheitlich befundenen Körper wurden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit — sie können nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden — und in lufttrockenem Zustande analysirt.

Da sich Antimonoxyd in wässerigen Alkalijodiden nicht löste, wurde es in das zum Schmelzen erhitzte Kaliumjodid eingetragen, worauf sich beim Erkalten die Verbindung, getrennt vom Kaliumjodid, abschied.

## Analyse.

Die arsenige Säure wurde meistens massanalytisch bestimmt: die Körper wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natriumbicarbonat übersättigt und die arsenige Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung titrirt. Zuweilen wurde sie in salzsauerer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Arsentrisulfid gewogen.

Im Filtrat wurde das Metall je nach seiner Art bestimmt. Das Halogen wurde mit Rhodanammonium nach J. Volhard titrirt; die Verbindung wurde hierzu durch Erwärmen mit Kalilauge zersetzt und die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure angesäuert.

### A. Chloride.

Es wurden Versuche mit einigen Chloriden der Erdalkalimetalle und mit Manganochlorid angestellt.

Es zeigte sich, dass wenigstens auf die angegebene Weise Doppelverbindungen sich nicht darstellen liessen.

Da es Rudorff nicht möglich war, eine Verbindung des Natriumchlorides mit arseniger Säure zu erhalten, während Kalium-, Rubidium- und Caesiumchlorid solche liefern, erscheint es nicht auffallend, dass die Chloride der Erdalkalimetalle hierzu nicht befähigt sind.

1. Aus einer, in der Siedehitze mit Arsentrioxyd gesättigten Lösung von Calciumchlorid, schied sich zunächst beim Erkalten der grösste Teil der arsenigen Säure wieder octaëdrisch aus; bei weiterem Eindampfen erstarrte schliesslich

die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche mit wenig arseniger Säure verunreinigtes Calciumchlorid darstellte.

Ebenso verhielt sich Zinkchlorid.

2. Löst man arsenige Säure in einer kochenden Lösung von Baryumchlorid und lässt erkalten, so scheiden sich Chlorid und Säure getrennt wieder aus; wird das Filtrat weiter verdampft, so findet dasselbe statt. Dieses Verhalten zeigte auch Manganochlorid.

Nach diesen Ergebnissen war es wenig wahrscheinlich, dass die Chloride der diesen verwandten Metalle sich mit arseniger Säure verbinden, und es wurden daher mit ihnen keine Versuche angestellt.

## B. Bromide.

Bei den Bromiden einiger Erdalkalimetalle und demjenigen des Mangans wurden Körper erhalten, die unter dem Mikroskop einheitlich erschienen. Ihre Analyse zeigte aber trotzdem, dass die Verbindungen, wenn sie überhaupt vorlagen und nicht bloss Gemenge von arseniger Säure mit den Bromiden darstellten, damit verunreinigt waren.

1. Aus einer in der Hitze bereiteten Lösung von arseniger Säure in Strontiumbromid schied sich beim Erkalten zunächst unverändertes Arsentrioxyd aus; beim Verdampfen des Filtrates wurde ein weisser, undeutlich krystallinischer Körper erhalten, dessen Analyse einen Gehalt von

38,57 bezw. 38,71 % Brom,
13,84 „ 13,86 % Arsentrioxyd
21,01 % Strontium

ergab.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von

$$As_2O_3 : SrBr_2 = 2 : 7.$$

Da die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, war ein etwaiges Beseitigen des Strontiumbromides durch Behandlung des Körpers mit Wasser unmöglich.

2. Die Analyse des beim Baryumbromid erhaltenen, dem Strontiumsalze äusserlich ähnlichen Körpers ergab

38,61 bezw. 38,71% Baryum,
43,65 „ 43,19% Brom,
5,69 „ 5,96% Arsentrioxyd.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis

$$As_2O_3 : BaBr_2 = 1 : 9,$$

was auf eine noch grössere Verunreinigung mit Baryumbromid schliessen lässt, als es bei dem Strontiumsalze der Fall war.

3. Auch beim Manganobromid gelang es nicht, einen von arseniger Säure oder von Bromid freien Körper zu erhalten.

## C. Jodide.

Die diesbezüglichen Versuche zeigten, dass sämtliche Jodide der zweiten Gruppe der Elemente mit Ausnahme des Cadmiums und Quecksilbers mit Arsentrioxyd Verbindungen der Form

$$Me\,J_2 . 3\,As_2O_3 . n\,H_2O,$$

und dass fernerhin die Jodide von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Körper der Form

$$Me\,J_2 . 4\,As_2O_3 . n\,H_2O$$

bilden.

Das Aluminiumjodid gab eine Verbindung der Formel

$$AlJ_3 . 6\,As_2O_3 . 16\,H_2O.$$

Vermutlich existiren noch andere an arseniger Säure reichere Verbindungen; da das Jodid der arsenigen Säure gegenüber stets in grossem Überschusse vorhanden war, sind

die so erhaltenen Körper von den möglichen Verbindungen die an arseniger Säure ärmsten Glieder.

Die erhaltenen Salze erscheinen unter dem Mikroskop z. T. als gut ausgebildete sechsseitige Blättchen, andere sind nur undeutlich krystallinisch. Im Gegensatz zu denen der Alkalimetalle enthalten sämtliche Salze Krystallwasser.

1. Berylliumdijodhexaarsenit,[1]) $As_6 O_9 J_2 Be . 8 H_2 O =$ $Be J_2 . 3 As_2 O_3 . 8 H_2 O$. -- $[6 As O_3 H_3 — 7 H_2 O = As_6 O_{11} H_4]$.

Berylliumjodid nimmt verhältnismässig nur wenig arsenige Säure auf. Der sich abscheidende Körper war weiss, pulverförmig und undeutlich krystallinisch.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1723 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 20,7 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 59,47 % $As_2 O_3$.

0,1479 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Jodes nach Volhard 3,2 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 27,37 % J; dieser Menge Jod entsprechen 0,98 % Be.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$Be J_2 . 3 As_2 O_3 . 8 H_2 O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $A_2 O_3$ | 59,47 % | | 59,34 % |
| J | 27,37 „ | | 25,35 „ |
| Be | 0,98 „ | (ber.) | 0,91 „ |
| $H_2 O$ | 12,18 „ | (a. d. Diff. ber.) | 14,40 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

Das Salz zeigt somit einen für die sämtlichen Salzen der zweiten Gruppe der Elemente zukommende Formel etwas zu hohen Jodgehalt, der unzweifelhaft von einer Verunreinigung mit Berylliumjodid herrührt.

[1]) Die Nomenclatur und Constitution siehe weiter unten.

Wegen der Zersetzlichkeit des Körpers durch Wasser konnte das Berylliumjodid nicht durch Behandlung damit entfernt werden.

2. Magnesiumdijodhexaarsenit, $As_6 O_9 J_2 Mg$ = $Mg J_2 . 3 As_2 O_3 . 12 H_2 O$.

Der Körper ist weiss, mikrokrystallinisch und im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen im Wasser ziemlich leicht löslich — entsprechend der grossen Zerfliesslichkeit des Magnesiumjodides. Doch lässt er sich daraus nicht unzersetzt umkrystallisiren.

Die Analyse ergab folgende Werte:

a) 0,1410 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 15,45 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 54,24 % $As_2 O_3$.
0,1215 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Jodes nach Volhard 2,25 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 23,49 % J; dieser Menge Jod entsprechen 2,26 % Mg.

Bei abermaliger Darstellung dieses Körpers ergab die Analyse folgende Werte:

b) 0,1466 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 16,35 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lös. = 55,20 % $As_2 O_3$.
0,1658 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Jodes nach Volhard 2,95 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 22,59 % J.
0,1403 g Substanz lieferten 0,0209 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 2,62 % Mg.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$Mg J_2 . 3 As_2 O_3 . 12 H_2 O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2 O_3$ | a) 54,24 % | b) 55,20 % | 54,58 % |
| J | 23,49 % | 22,59 % | 23,31 % |
| Mg | 2,26 % (ber.) | 2,62 % | 2,24 % |
| $H_2O$ | 20,01 % (a. d. Diff.) | 19,59 % (a. d. Diff.) | 19,87 % |
| | 100,00 % | 100,00 % | 100,00 % |

3. Calciumdijodhexaarsenit, $As_6O_9J_2Ca \cdot 12\,H_2O$ = $CaJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 12\,H_2O$.

Die Verbindung stellt ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar. Sie ist in Wasser schwer löslich und wird davon beim Erhitzen zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2141 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 23,5 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 54,33 % $As_2O_3$.

0,2066 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 3,65 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 22,41 % J.

0,2208 g Substanz lieferten nach Ausfällung des Arsentrioxydes mit Schwefelwasserstoff und Fällung des Kalkes als Oxalat 0,0124 g CaO = 4,00 % Ca.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$CaJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 12\,H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 54,33 % | | 53,81 % |
| J | 22,41 % | | 22,99 % |
| Ca | 4,00 % | | 3,62 % |
| $H_2O$ | 19,26 % | (a. d. Diff. ber.) | 19,58 % |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

0,6394 g einer im Exsiccator einige Zeit getrockneten Probe einer anderen Darstellung lieferten 0,5032 g $As_2S_3$ = 60,30 % $As_2O_3$;

dieselbe Substanz lieferte 0,0414 g CaO = 4,62 % Ca.

0,4283 g desselben Salzes gaben 0,222 g AgJ = 28,02 % J.

Hieraus berechnet sich das Verhältnis: $As_2O_3 : Ca : J$ = 3 : 1,08 : 2,07.

Wie oben erwähnt, wurde ein solches Salz auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in der berechneten Menge auf Calciumarsenit dargestellt.

4. Strontiumdijodhexaarsenit, $As_6O_9J_2Sr \cdot 12\,H_2O$ = $SrJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 12\,H_2O$.

Der Körper stimmt in Form und Verhalten mit dem Calciumsalz überein.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2621 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 28,4 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 53,64 % $As_2O_3$.

0,2084 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 3,6 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 21,91 % J; dieser Menge Jod entsprechen 7,56 % Strontium.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$SrJ_2 \cdot 3\,A_2O_3 \cdot 12\,H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 53,64 % | | 51,59 % |
| J | 21,91 % | | 22,03 % |
| Sr | 7,56 % | (ber.) | 7,60 % |
| $H_2O$ | 16,89 % | (a. d. Diff. ber.) | 18,78 % |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

Nach der Analyse ist der Gehalt des Salzes an arseniger Säure etwas zu hoch. Da diese aber mit dem Mikroskop nicht wahrgenommen werden konnte, ist es möglich, dass nicht arsenige Säure, sondern eine daran reichere Strontiumjodidverbindung in geringer Menge dem Körper beigemengt war. Proben anderer Darstellungen lieferten ähnliche Werte.

5. Baryumdijodhexaarsenit. $As_6O_9J_2Ba \cdot 8\,H_2O$ = $BaJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 8\,H_2O$.

Auch dieses Salz ist dem Calciumkörper durchaus ähnlich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1600 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 16,5 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 51,05 % $As_2O_3$.

0,2121 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 3,9 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 23,33 % J; dieser Menge Jod entsprechen 12,60 % Ba.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Ba\,J_2 \,.\, 3\,As_2O_3 \,.\, 8\,H_2O.$$

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 51,05 % | | 52,62 % |
| J | 23,33 „ | | 22,47 „ |
| Ba | 12,60 „ | (ber.) | 12,14 „ |
| $H_2O$ | 13,02 „ | (a. d. Diff. ber.) | 12,77 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

---

Im Anschluss an die Verbindungen des Arsentrioxydes mit den Erdalkalijodiden sei noch das bis jetzt unbekannte Lithiumjodidsalz, welches sich gleichfalls nach dem angegebenen Verfahren darstellen lässt, beschrieben:

6. Lithiumjodtetraarsenit, $As_4O_6\,J\,Li \,.\, 3^1/_2\,H_2O = Li\,J \,.\, 2\,As_2O_3 \,.\, 3^1/_2\,H_2O$. — $[4\,As\,O_3\,H_3 - 5\,H_2O = As_4O_7\,H_2]$.

Der Körper bildet farblose, fettglänzende und sich fettig anfühlende Blättchen. Er enthält im Gegensatz zu den wasserfreien Verbindungen der Alkalimetalle Krystallwasser, entsprechend dem zu den Erdalkalien hinneigenden Charakter des Lithiums.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1451 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 19,5 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 66,52 % $As_2O_3$.

0,3436 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 5,85 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 21,60 % J; dieser Menge Jod entsprechen 1,20 % Li.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Li\,J \,.\, 2\,As_2O_3 \,.\, 3^1/_2\,H_2O.$$

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 66,52 % | | 66,78 % |
| J | 21,60 „ | | 21,40 „ |
| Li | 1,20 „ | (ber.) | 1,19 „ |
| $H_2O$ | 10,58 „ | (a. d. Diff. ber.) | 10,63 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

7. Zinkdijodhexaarsenit, $As_6O_9J_2Zn \cdot 10\,H_2O$ = $ZnJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 10\,H_2O$.

Die Verbindung bildet ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver. Sie ist in Wasser schwer löslich und wird davon zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2814 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 30,6 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 53,83 % $As_2O_3$.

0,2484 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 4,6 cc $^1/_{10}$ N. Silber-L. = 23,49 % J.

0,2918 g Substanz lieferten nach Ausfällung des Arsentrioxydes mit Schwefelwasserstoff und Fällung des Zinkes als bas. Carbonat 0,021 g ZnO = 5,75 % Zn.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$ZnJ_2 \cdot 3\,As_2O_3 \cdot 10\,H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 53,83 % | | 54,33 % |
| J | 23,49 „ | | 23,21 „ |
| Zn | 5,75 „ | | 5,98 „ |
| $H_2O$ | 16,63 „ | (a. d. Diff. ber.) | 16,48 „ |
| | 100,00 %. | | 100,00 %. |

Beim Versuche mit Cadmiumjodid krystallisirten aus dessen mit Arsentrioxyd gesättigter Lösung beim Verdunsten beide Componenten getrennt wieder aus.

Ebenso verlief ein Versuch mit Quecksilberjodid in alkoholischer Lösung.

Wie oben erwähnt, konnten Schiff und Sestini vom Silber- und Bleijodid auch keine Arsentrioxydverbindungen erhalten.

8. Aluminiumjodtetraarsenit, $(As_4O_6J)_3Al \cdot 16H_2O$
$= AlJ_3 \cdot 6As_2O_3 \cdot 16H_2O$.

Die Lösung des Aluminiumjodids wurde durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd mit Jodwasserstoffsäure, bis davon nichts mehr aufgenommen wurde, dargestellt.

Der erhaltene Körper war ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1661 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 21,2 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 63,24 % $As_2O_3$.

0,1416 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 2,00 cc $^1/_{10}$ N. Silber-L. = 17,92 % J; dieser Menge Jod entsprechen 1,27 % Al.

0,2736 g Substanz lieferten nach Ausfällung des Arsentrioxyds mit Schwefelwasserstoff und Fällen des Aluminiums als Hydrat 0,0112 g $Al_2O_3$ = 2,17 % Al.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$AlJ_3 \cdot 6As_2O_3 \cdot 16H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 63,24 % | | 63,06 % |
| J | 17,92 „ | | 20,20 „ |
| Al | 1,27 „ | (ber.) | 1,44 „ |
| $Al_2O_3$ | 1,70 „ | | — — „ |
| $H_2O$ | 15,87 „ | (a. d. Diff. ber.) | 15,30 „ |
| | 100,00 %. | | 100,00 %. |

Die Analyse ergibt einen geringen Gehalt des Salzes an Aluminiumhydroxyd, dessen Vorhandensein sich durch die Eigenschaft des Aluminiumjodides, durch Wasser hydrolytisch gespalten zu werden, erklärt.

Die Lösungen von Chromihydroxyd und Stannohydroxyd in Jodwasserstoffsäure nehmen zwar Arsentrioxyd auf, zersetzen sich aber beim Verdampfen vollständig.

9. Manganjodtetraarsenit $(As_4O_6J)_2Mn \cdot 12H_2O = MnJ_2 \cdot 4As_2O_3 \cdot 12H_2O$.

Der Körper — sowie die entsprechenden Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen — bildet sich verhältnismässig leicht. Er ist weiss und unter dem Mikroskop blätterig-krystallinisch. An der Luft wird er allmählich gelbbraun.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2124 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 25,75 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lös. = 60,01 % $As_2O_3$.

0,3256 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 5,15 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lös. = 20,07 % J; dieser Menge Jod entsprechen 4,36 % Mn.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$MnJ_2 \cdot 4As_2O_3 \cdot 12H_2O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 60,01 % | | 60,14 % |
| J | 20,07 „ | | 19,26 „ |
| Mn | 4,36 „ | (ber.) | 4,18 „ |
| $H_2O$ | 15,56 „ | (a. d. Diff. ber.) | 16,42 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

10. Ferrojodtetraarsenit, $(As_4O_6J)_2Fe \cdot 12H_2O = FeJ_2 \cdot 4As_2O_3 \cdot 12H_2O$.

Die Verbindung ist weiss, färbt sich aber an der Luft allmählich braun.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2656 g Substanz verbraucht zur Oxydation der arsenigen Säure 32,05 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 59,73 % $As_2O_3$.

0.4416 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 6.75 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 19.39 % J; dieser Menge Jod entsprechen 4,28 % Fe.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Fe\,J_2 . 4\,As_2O_3 . 12\,H_2O.$$

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 59,73 % | | 60,10 % |
| J | 19,39 „ | | 19,25 „ |
| Fe | 4,28 „ | (ber.) | 4,25 „ |
| $H_2O$ | 16,60 „ | (a. d. Diff. ber.) | 16,40 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

Eine Lösung von Ferrihydroxyd in Jodwasserstoffsäure wurde beim Erhitzen mit arseniger Säure reducirt.

11. Kobaltjodtetraarsenit. $As_4O_6J_2Co . 12\,H_2O =$
$Co\,J_2 . 4\,As_2O_3 . 12\,H_2O.$

Das Salz ist blass rötlich und stellt unter dem Mikroskop sechsseitige Blättchen dar.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1516 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 18.3 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 59.75 % $As_2O_3$.

0.423 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 6.35 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 19.04 % J; dieser Menge Jod entsprechen 4,43 % Co.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$Co\,J_2 . 4\,As_2O_3 . 12\,H_2O.$$

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2O_3$ | 59,85 % | | 59,95 % |
| J | 19,04 „ | | 19,21 „ |
| Co | 4,43 „ | (ber.) | 4,47 „ |
| $H_2O$ | 16,68 „ | (a. d. Diff. ber.) | 16,37 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

12. Nickeljodtetraarsenit, $(As_4 O_6 J)_2 Ni . 10 H_2 O = Ni J_2 . 4 As_2 O_3 . 10 H_2 O$.

Der Körper stellt ein blassgrünes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Blättchen gebildet erscheint.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1394 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 17,30 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 61,43 % $As_2 O_3$.

0,1056 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 1,65 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 19,82 % J; dieser Menge Jod entsprechen 4,57 % Ni.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$Ni J_2 . 4 As_2 O_3 . 10 H_2 O$.

| | Gefunden: | | Berechnet: |
|---|---|---|---|
| $As_2 O_3$ | 61,43 % | | 61,66 % |
| J | 19,82 „ | | 19,75 „ |
| Ni | 4,57 „ | (ber.) | 4,56 „ |
| $H_2 O$ | 14,18 „ | (a. d. Diff. ber.) | 14,03 „ |
| | 100,00 % | | 100,00 % |

Diese Verbindungen der arsenigen Säure mit den Jodiden mehrwertiger Metalle zeigen im allgemeinen folgendes Verhalten:

In trockener Luft sind sie ziemlich beständig; allmählich färben sie sich jedoch braun oder gelb, die der Erdalkalien unter Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure, wie beim Calciumsalz nachgewiesen wurde, die Salze des Eisens und Mangans in Folge der Oxydation dieser Metalle. Die Salze der letzteren wie das des Aluminiums erleiden diese Zersetzung am raschesten.

Erhitzt man die Salze an der Luft, so beschleunigt sich dieser Vorgang. Im Vacuumexsiccator oder beim Erhitzen der

Körper auf 100° im Wasserstoffstrom verlieren sie ihr Wasser unter nur unbedeutender Zersetzung vollständig. An die Luft gebracht, ziehen sie es dann teilweise sofort und nach und nach wieder vollständig an.

In Wasser sind sie mit Ausnahme des Magnesiumsalzes schwer löslich. Erhitzt man sie damit, so werden sie, wie es scheint, in die Componenten teilweise gespalten.

Beim Verdampfen der betreffenden Lösungen scheidet sich ein an arseniger Säure reicheres Salz aus, da das Jodid nicht, wie bei der Darstellung, im Überschusse vorhanden ist.

Auch die Lösung des Magnesiumsalzes und die des im Vergleich zu den andern weniger schwer löslichen Nickelsalzes zeigten dieses Verhalten. Analysen der bei den letzteren ausgeschiedenen Körper führten zu keiner einfachen Formel.

Von Säuren und verdünnten Alkalien werden sämtliche Salze beim Erwärmen zersetzt.

Ammoniak vermögen die Körper nicht zu addiren — im Gegensatz zu den Jodiden allein, welchen diese Eigenschaft bekanntlich in hohem Grade zukommt.

Es wurden in dieser Beziehung das Zink- und Nickelsalz untersucht, da Zink- und Nickeljodid mit Ammoniak charakteristische Verbindungen geben.

Leitet man über eine gewogene Menge des Salzes einen Strom trockenen Ammoniaks, so nimmt zuerst das Gewicht zu; allmählich sinkt es wieder und bleibt bei einem unter dem ursprünglichen liegenden constant.

Bringt man nun das stark nach Ammoniak riechende Salz in einen Ätzkalkexsiccator, so verliert es in kurzer Zeit sämtliches Ammoniak.

Diese Erscheinungen lassen sich auf folgende Weise wohl am Besten erklären:

Das in dem Salz enthaltene Wasser absorbirt zunächst Ammoniak, was eine Gewichtszunahme bedingt, wird aber durch den Strom trockenen Ammoniaks allmählich bis zu einem bestimmten, von dem Feuchtigkeitsgehalte des Ammoniaks abhängigen Grade vertrieben, wodurch zuerst eine Abnahme des Gewichtes und schliesslich Gewichtsconstanz herbeigeführt wird. Da die im Salze nunmehr vorhandene Menge Ammoniak im Exsiccator in kurzer Zeit aus dem Salze entwich, ist anzunehmen, dass es in der geringen dem Salze anhängenden Wassermenge gelöst und nicht mit dem Körper verbunden war Trocknet man das Salz im Ätzkalkexsiccator oder in einem Strome von Wasserstoff, so absorbirt es — wohl in Folge einer geringen, wegen der hygroskopischen Beschaffenheit des trockenen Salzes bei den Operationen nicht zu vermeidenden Wasseraufnahme — etwas Ammoniak, verliert es aber im Exsiccator rasch wieder; das Gewicht des getrockneten Salzes vor der Behandlung mit Ammoniak stimmt mit dem nach dieser und nach dem Aufenthalt im Exsiccator erhaltenen überein.

Was die Constitution der Verbindungen anlangt, so können sie entweder als den gewöhnlichen „Doppelsalzen“ bez. den gemischten Oxychloriden — beispielsweise dem von Klinger[1]) dargestellten „Quecksilberchlorid - Calciumoxyd“ — parallele Körper aufgefasst werden, oder als „Salze halogenisirter arseniger Säuren“ nach Schiff und Sestini.

Im letzteren Falle wäre ihre Bildung derjenigen von chlorsulfonsauren Salzen aus Schwefeltrioxyd und Chloriden zu vergleichen; die Verbindungen der Erdalkalimetalle wären als Salze einer „dijodhexaarsenigen“ Säure:

$$6\,As\,O_3\,H_3 - 7\,H_2\,O = As_6\,O_7\,(O\,H)_4\,;$$

$$As_6\,O_7\,(O\,H)_4 - 2\,(O\,H) + 2\,J = As_6\,O_7\,J_2\,(O\,H)_2,$$

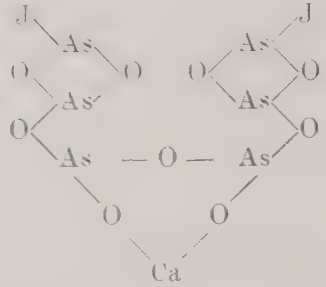
[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1883, 997.

die der Eisengruppe und des Aluminiums als solche einer „jodtetraarsenigen“ Säure:

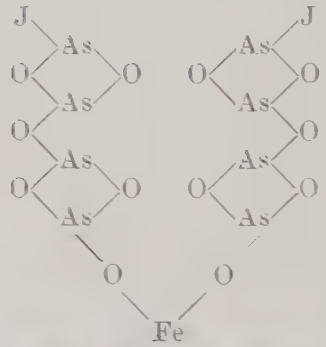
$$4\,As\,O_3\,H_3 - 5\,H_2\,O = As_4\,O_5\,(O\,H)_2;$$

$$As_4\,O_5\,(O\,H)_2 - (O\,H) + J = As_4\,O_5\,J\,(O\,H)$$

zu formuliren:



$= Ca\,J_2\,.\,3\,As_2\,O_3.$



$= Fe\,J_2\,.\,4\,As_2\,O_3.$[1])

Für diese Annahme spricht die chemische Natur der Verbindungen, die von der der Componenten durchaus verschieden ist, was bei einfachen Doppelsalzen nicht in diesem Grade der Fall ist. Während z. B. die Jodide der Erdkalien und der Eisengruppe in Wasser sehr leicht löslich sind — z. T. hygroskopisch, sind die Verbindungen schwer löslich.

Die Beständigkeit der Verbindungen der Erdalkalimetalle steht im Gegensatz zu der Zersetzlichkeit der Jodide der

[1]) Nach der letzteren Anschauungsweise wurden auch die Körper im Vorhergehenden benannt.

letzteren; diejenige des Eisen- und Mangankörpers zur leichten Oxydirbarkeit des Eisen- und Manganjodürs.

Auch dass sie kein Ammoniak absorbiren, stützt diese Annahme. Überhaupt sind die Körper den Arseniten der betreffenden Metalle sehr ähnlich, während der Charakter der Jodide vollständig zurücktritt.

**D. Kaliumdijodhekkaidekaantimonit,** $Sb_{16}\ O_{25}\ J_2\ K_4 = 8\ Sb_2\ O_3\ .\ K_2\ O\ .\ 2\ K\ J.$

Wie oben erwähnt, war es nicht möglich, den Arsentrioxydverbindungen entsprechende, halogenisirte Antimonite auf nassem Wege darzustellen. Antimontrioxyd ist in den Lösungen der Alkalimetalljodide so gut wie unlöslich. Fügt man Kaliumjodid zu einer Lösung von Antimonylkaliumtartrat, so findet keine Änderung statt; beim Concentriren scheiden sich beide Salze getrennt aus.

Das Antimonoxyd erwies sich jedoch als in schmelzenden Alkalijodiden löslich. Auf diese Eigenschaft liess sich die Darstellung eines „Kaliumjodantimonites" gründen, während ein analoges Natriumsalz nicht isolirt werden konnte.

In zum Schmelzen erhitztes Kaliumjodid wird so lange Antimonoxyd eingetragen, als es gelöst wird, die Schmelze noch einige Zeit unter Umrühren im Fluss erhalten und dann langsam erkalten gelassen. Die Schmelze besteht aus einer oberen graugrünen Schicht von Kaliumjodid und einer bernsteingelben unteren, welche das Jodantimonit darstellt. Dieses lässt sich leicht mechanisch vom Kaliumjodid trennen und wird durch Behandeln mit heissem Wasser völlig davon befreit.

Das Salz ist, wie oben schon angegeben, bernsteingelb, durchscheinend und krystallinisch; doch findet man keine einzelnen Krystalle. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und wird dadurch nicht verändert. Auch Säuren und

Alkalien wirken nicht ein. Königswasser wirkt langsam zersetzend; Weinsäure löst allmählich.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Verbindung in Weinsäure gelöst und das Antimonoxyd mit Jodlösung, das Jod mit Silberlösung titrirt; das Kalium wurde nach Ausfällung des Antimonoxydes mit Schwefelwasserstoff als Sulfat gewogen.

Proben verschiedener Darstellungen zeigten stets dieselbe Zusammensetzung.

Das Salz leitet sich von einer „hekkaidekaantimonigen" Säure ab:

$$16\,Sb\,O_3\,H_3 - 21\,H_2O = Sb_{16}O_{21}(OH)_6 . - Sb_{16}O_{21}(OH)_6 - 2\,(OH) + 2\,J = Sb_{16}O_{21}(OH)_4\,J_2.$$

Ein Kaliumantimonit dieser Zusammensetzung ist von Cormimboeuf[1]) dargestellt worden.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1078 g Substanz verbrauchten zur Oxydation der arsenigen Säure 12,65 cc $^1/_{10}$ N. Jod-Lösung = 84,45 % $Sb_2O_3$.

0,1078 g Substanz verbrauchten zur Bestimmung des Jodes nach Volhard 0,80 cc $^1/_{10}$ N. Silber-Lösung = 9,42 % J; dieser Menge Jod entsprechen 2,89 % K.

0,1078 g Substanz lieferten nach Ausfällung des Antimonoxydes durch Schwefelwasserstoff 0,0145 g Kaliumsulfat = 6,06 % K.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$8\,Sb_2O_3 . K_2O . 2\,K\,J.$$

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| $Sb_2O_3$ | 84,45 % | 84,40 % |
| J | 9,42 „ | 9,30 „ |
| K | 2,89 „ | 2,88 „ |
| $K_2O$ | 3,82 „ | 3,42 „ |
| | 100,58 % | 100,00 % |

[1]) Rev. Chim. anal. appl. 3,53. 1895.

## E. Versuche, basisreichere Jodarsenite darzustellen.

Wie oben erwähnt, erhielt Harms auf ziemlich umständliche Weise Körper, welche kaliumreichere Jodarsenite darstellen. Es wurde versucht, derartige Verbindungen aus alkalischen, mit Kaliumjodid versetzten Lösungen von Kaliumarseniten zu gewinnen — aber ohne Erfolg.

Sämtliche Lösungen, deren Arsenite den Formeln:

$$4\,As_2O_3 \cdot K_2O$$
$$2\,As_2O_3 \cdot K_2O$$
$$As_2O_3 \cdot K_2O$$
$$As_2O_3 \cdot 2\,K_2O$$

entsprachen, lieferten — die alkalischeren erst bei starker Concentration — das schon von Schiff und Sestini und später von Rüdorff erhaltene Kaliumjodtetraarsenit:

$$As_4O_6JK.$$

| im Salz aus: | Gefunden: | | | | berechnet für |
|---|---|---|---|---|---|
| | $4\,As_2O_3 \cdot K_2O$; | $2\,As_2O_3 \cdot K_2O$; | $As_2O_3 \cdot K_2O$; | $As_2O_3 \cdot 2\,K_2O$ | $2\,As_2O_3 \cdot KJ$ |
| $As_2O_3$ | 70,27 | 69,95 | — | 70,15 | 70,46% |
| J | 22,70 | — | 22,92 | — | 22,58% |
| K | — | — | — | — | 6,96% |
| | | | | | 100,00% |

## F. Versuche, „Jodsulfarsenite" darzustellen.

Den Alkalimetalljodarseniten entsprechende Jodsulfarsenite liessen sich nicht erhalten.

Fügt man Kaliumjodid zu einer colloidalen Lösung von Arsentrisulfid — dargestellt durch Sättigen einer Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff —, so wird bekanntlich das Sulfid gefällt.[1]) In einer Lösung von Kaliumjodid ist Arsentrisulfid auch in der Siedehitze unlöslich. Kocht man

[1]) Schulze (J. pr. Chem. [2] 25, 431. 1882.)

längere Zeit oder erhitzt damit im Rohr auf 160°, so wird das Sulfid teilweise unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in arsenige Säure verwandelt, und dann scheiden sich gewöhnliche Jodarsenite aus.

Fügt man Kaliumjodid zur Lösung eines möglichst saueren Sulfarsenites — das sauerste lösliche Salz ist das Metaarsenit — so scheiden sich Sulfarsenit und Kaliumjodid getrennt aus.

Auch durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Arsensulfojodid, das sich durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsentrijodid bildet, konnte kein Jodsulfarsenit erhalten werden ($As_4 S_5 J_2 + K_2 S = 2 As_2 S_3 \cdot KJ$).

Auf den Jodarseniten analoge Weise scheinen demnach Jodsulfarsenite nicht zu entstehen.